



正本

① 日本国特許庁

公開特許公報

昭和48年5月28日

特許庁長官 殿

1. 発明の名称

ホウコウソク サン セイゾクホウ
芳香族カルボン酸のアルキルエステルの製造法

2. 発明者

マツヤマシナミヨシダサロウ ナイ エ コウ レ
愛媛県松山市南吉田町2750の1 横江清恵

3. 特許出願人

マツヤマシナミヨシダサロウ
東京都千代田区内幸町2丁目1番1号
ティジン
有限会社
代表者 大 屋 晋 三

4. 代理人

東京都千代田区内幸町2丁目1番1号
(飯野ビル)
有限会社
(6572) 外堀士 仲 頼 弘
連絡先 (506) 4481 高山 勇

5. 添付書類の目録

- (1) 明 細 書 1 通
- (2) 発 任 状 1 通



48-059624

明 細 書 方式 審査 大 本

1. 発明の名称

芳香族カルボン酸のアルキルエステルの製造法

2. 特許請求の範囲

少なくとも1個のメチル基を有する芳香族化合物及び/又はその酸化誘導体を、低級脂肪族アルコールの存在下、液相で分子状態含有ガスと接触反応せしめて直接芳香族カルボン酸のアルキルエステルを製造する方法において該接触反応を

- (a) ハロゲンまたはハロゲン化合物の実質的不在存在下、
- (b) 液状反応混合物中における低級脂肪族アルコールの濃度を0.5~1重量部の範囲に維持しつゝ、
- (c) 液状反応混合物中において可溶性のコバルト化合物およびマンガン化合物の存在下、かつ
- (d) 140~350℃の範囲の温度で

① 特開昭 50-12042

④ 公開日 昭50.(1975) 2. 7

② 特願昭 48-59624

② 出願日 昭48.(1973) 5. 28

審査請求 未請求 (全9頁)

庁内整理番号

② 日本分類

6417 43

16 C61

6417 43

16 C611.1

行うことを特徴とする芳香族カルボン酸のアルキルエステルの製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、少なくとも1個のメチル基を有する芳香族化合物から直接芳香族カルボン酸のアルキルエステルを製造する方法に関する。

更に詳細に説明すると、前記芳香族化合物を低級脂肪族アルコールの存在下液相で分子状態含有ガスと接触させて直接芳香族カルボン酸のアルキルエステルを製造する方法に関する。

芳香族カルボン酸アルキルエステル 特に、リフタル酸ジメチル(以下D.M.Tと記す)は繊維およびフィルム形成可能なポリエステル製造原料として有用な化合物であり、工業的に極めて大量に製造されている。

従来芳香族カルボン酸アルキルエステルを製造する工業的な方法としては、メチル基の脂肪族(もしくはその酸化中間体)置換基を有する芳香族化合物を硝酸または分子状態含有ガスを用いて酸化し、芳香族カルボン酸を一

Best Available Copy

生成せしめ、次いでこれをメタノールの如き低級脂肪族アルコールと反応させてエステル化し芳香族カルボン酸アルキルエステルとする方法がとられてきた。

芳香族カルボン酸アルキルエステルが、メチル基を有する芳香族化合物と低級脂肪族アルコールから直接製造できるならば、工業的に極めて有利であることは明らかである。

一方、メチル基を有する芳香族化合物から直接~~（ ）~~対応する芳香族カルボン酸アルキルエステルを得る方法については既にいくつかの提案がなされているがいずれも工業的に有利な方法とはいえない。

例えば米国特許第3047612号明細書には、トリアルキル置換芳香族炭化水素を比較的多量のメタノールの存在下に多価重金属を触媒とし分子状酸素含有ガスと接触せしめて一段で芳香族トリカルボン酸のメチルエステルを製造する方法が提案されている。この方法は促進剤として実質上臭素化合物を使用するために、装置の腐

- 3 -

しかし実施例を含めて明細書にはコバルト化合物単独が良好な触媒として専ら使用されることが示されている。

しかし本発明者の研究によれば、コバルト化合物単独で使用³³方法では、高沸点タール状物質等の多種類の副生成物が大量に生成するためメチル置換芳香族化合物から対応する芳香族カルボン酸エステルへの選択率が低く、また、例えばアルコールとしてメタノールを用いた場合メタノールが酸化分解されて炭酸ガス、一酸化炭素、ホルムアルデヒド、蟻酸、蟻酸メチル等を多量に生成するためメタノールの損失が著しいことが分つた。

本発明の第一の目的は、少なくとも1個のメチル基を有する芳香族化合物及び／又はその酸化誘導体から前記公知方法の欠点のない方法で~~（ ）~~直接対応する芳香族カルボン酸のアルキルエステルを製造しうる方法を提供することにある。

本発明の第2の目的は、臭素化合物を使用しないで該芳香族化合物及び／又はその酸化誘導

体が激しく、またそれを回避するにはチタン等の高価な材質の装置を必要とし、臭素化合物に基づく副生物が多量生成し、目的とする芳香族トリカルボン酸のメチルエステルは著しく着色している。その上、比較的多量のメタノールを使用するために、メタノール自身の燃焼や分解による損失量が多くなり、反応器の効率も著しく低下する。

一方米国特許第2879289号明細書には、アルキルベンゼンを低級脂肪族アルコールの存在下分子状酸素含有ガスで酸化し一段でベンゼンカルボン酸のアルキルエステルを製造する方法が提案され、この方法は特に臭素化合物を使用しないという点において、前記提案方法よりも優れている。

この米国特許第2879289号明細書には触媒を必要としないが、触媒を使用する場合には、コバルト、マンガン、セリウム、バナジウム、鉛、クロム、鉄等の化合物が用いられることが記載されている。

- 4 -

体から~~（ ）~~直接芳香族カルボン酸のアルキルエステルを製造しうる方法を提供することにある。

本発明の第3の目的は、高選択率で且つ低級脂肪族アルコールの酸化や分解を少なくして芳香族カルボン酸のアルキルエステルを製造しうる方法を提供することにある。

本発明の他の目的は以下の説明から明らかになるであろう。

本発明によれば、前記した本発明の目的は、少なくとも1個のメチル基を有する芳香族化合物及び／又はその酸化誘導体を、低級脂肪族アルコールの存在下、液相で分子状酸素含有ガスと接触反応せしめて~~（ ）~~直接芳香族カルボン酸のアルキルエステルを製造する方法において、該接触反応を

- (a) ハロゲンまたはハロゲン化合物の実質的存在下、
- (b) 液状反応混合物中における低級脂肪族アルコールの濃度を0.5～1.5重量%の範囲に維持しつゝ、

- 6 -

- (c) 液状反応混合物中において可溶性のコバルト化合物およびマンガニ化合物の存在下かつ
(d) 140~150℃の範囲の温度で

行うことにより達成され、高沸点物の如き副生成物の生成量が著しく減少し低級脂肪族アルコールの損失が少なくなり、しかも高選択率かつ高収率で芳香族カルボン酸のアルキルエステルが得られることが分つた。

かかる本発明によれば、低級脂肪族アルコールの酸化や分解に基づく損失が著しく少なくなるので、使用した該アルコールを基準にした芳香族カルボン酸のアルキルエステルの収率は、前記米国特許方法のいずれよりも極めて増大する。

本発明において、出発原料である芳香族化合物は、少なくとも1個のメチル基を有しているものであればよく、その具体例を挙げると、例えば、トルエン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、メシチレン、モノメチルナフタリン、ジメチルナフタリン等が好適である。就中本発明は *p*-

- 7 -

反応温度が140℃よりも低くなると該エステルの生成速度が著しく低下するので実用的でない。一方反応温度が250℃を超えると選択率が低下し、メチル基を有する芳香族化合物およびメタノールのロスが極めて大きくなるので好ましくない。

本発明においてはコバルト化合物およびマンガニ化合物を組合せて触媒として使用されるが、その割合はこれらを、それぞれコバルト金属およびマンガニ金属として換算して、コバルト対マンガニが重量比で998:0.2~1:99好ましくは995:0.5~5:95特に好ましくは99:1~20:80の組成とすることが好ましい。

その理由は、コバルト金属およびマンガニ金属に換算した場合の重量比でコバルト対マンガニが995:0.5よりも就中998:0.2よりもマンガニの量が少なくなると反応の選択率が低下する傾向があり一方コバルト対マンガニが5:95より就中1:99よりマンガニの重量が多いと選択率が低下するだけでなく、反応速度が著しく

- 9 -

キシレンを使用し、ジメチルテレフタレートのようにジアルキルテレフタレートの製造に有利に適用される。また前記メチル基を有する芳香族化合物は、その酸化誘導体であっても同様に使用することができ、かかるものとしては、例えばベンズアルデヒド、*m*-又は*p*-トルイル酸、*m*-又は*p*-トルアルデヒド、*m*-又は*p*-トルイル酸のアルキルエステル、*m*-又は*p*-ホルミル安息香酸のアルキルエステル、メチルナフトエ酸、メチルナフトエ酸のアルキルエステル等が好適なものとして挙げられる。

もちろん本発明においては、前記メチル基を有する芳香族化合物及びその酸化誘導体は1種のみならず2種以上を混合して用いることも出来る。

本発明において、触媒としてコバルト化合物及びマンガニ化合物を使用し、140~150℃、好適には160~300℃の範囲の温度で、充分高い反応速度で高選択率で芳香族カルボン酸メチルエステルを製造することができる。

- 8 -

低下するので実用的でなくなるからである。

本発明で用いるコバルト化合物およびマンガニ化合物としては反応混合物に可溶性のものが好ましいが、難溶性ないし不溶性のものであつても反応混合物中で可溶性の化合物に変化するものであれば同様に使用できる。

本発明で用いるコバルト化合物およびマンガニ化合物としては例えば次のようなものがある。

- (1) 例えば蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、ステアリン酸、パルミチン酸、オレイン酸、リノール酸の如き脂肪族カルボン酸のコバルトまたはマンガニ塩。
- (2) 例えば安息香酸、トルイル酸の如き芳香族カルボン酸のコバルトまたはマンガニ塩。
- (3) 例えばナフタン酸の如き脂環族カルボン酸のコバルトまたはマンガニ塩。
- (4) コバルトまたはマンガニのアセチルアセトナート、メチルアセトアセトナート、エチルアセトアセトナートの如き錯塩。
- (5) 金属コバルト、金属マンガニ、コバルト塩

- 10 -

たはマンガン、炭酸塩、酸化物、水酸化物の如き金属または各種無機化合物。

これらの化合物のうち好ましいのは、コバルトおよびマンガン酢酸塩、安息香酸塩、トリイム酸塩、ナフタン酸塩であり、これらはいずれも入手が容易であつて、しかも反応混合物に対する溶解性が良好である。

本発明においては、少なくとも1個のメチル基を含有する芳香族化合物及び／又はその酸化誘導体を、前述した如きコバルト化合物及びマンガン化合物を触媒として分子状酸素含有ガスで酸化する際、反応系中に低級脂肪族アルコールを一定濃度に維持しながら反応を行なうことが、高選択率で芳香族カルボン酸のアルキルエステルを得しかも低級脂肪族アルコールの酸化及び分解による損失を少なくするために推奨される。かくして液状反応混合物中の低級脂肪族アルコールの濃度を0.5～15重量％、好ましくは0.5～10重量％の範囲に維持することが肝要である。該アルコール濃度がこの範囲よりも少な

くなると、目的とする芳香族カルボン酸の収率が低下して好ましくない。一方前記範囲よりも該アルコール濃度が多くなると該アルコールの酸化及び分解反応が顯著に起り、その損失割合が多くなるのみならず、反応がスムーズに起らなくなるので好ましくない。

本発明において使用される低級脂肪族アルコールとしては、好ましくは例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ノーマタノールの如き炭素数1～4のアルコールが好適であり、最も好ましいのはメタノールである。

本発明は前述の如く、液状反応混合物中の該アルコール濃度を0.5～15重量％に維持しながら反応を行なうのであり、そのため該アルコールが急激に蒸発しないような温度及び圧力条件を選択することが望ましい。かくして好ましい圧力条件は、前記した温度によつて左右されるが通常1～200kg/cm²の範囲が適当である。

本発明は、前述した該アルコール濃度に液状反応混合物を維持するために、該アルコールを

-11-

-12-

液状もしくはガス状で、好ましくは液状で反応系中へ供給しながら反応を実施するのが工業的に有利である。

本発明に使用する酸化剤としての分子状酸素含有ガスとしては純酸素、酸素濃度を高めた空気、反応誘ガスを希釈した空気、あるいは例えば炭酸ガス、窒素の如き不活性ガスを希釈した空気、あるいは例えば炭酸ガス、窒素の如き不活性ガスと酸素の混合ガスなどが使用されるがこれらのうち空気が最も経済的で好ましい。これらのガスは液状反応混合物に吹込むなどの方法により、反応混合物と接触させる。

かくして本発明は、臭素化合物を実質的に使用しないで高選択率で芳香族カルボン酸のアルキルエステルを製造することが出来、使用する低級脂肪族アルコールの損失も極めて少なくなるといふ優れた利点がある。

また本発明は、従来アルキル置換芳香族化合物の酸化反応に使用される酢酸の如き脂肪族モノカルボン酸誘導体は使用しないし、また不必要

である。

本発明の反応は回分式または連続式のいずれの方法によつても実施することができる。

本発明方法により得られた反応生成物中には目的生成物以外に未反応原料、中間生成物、副生成物が含まれている。したがつて反応生成物は蒸留等の従来公知の方法で分離して未反応原料および中間生成物を反応工程に戻すのが好ましい。

一方反応生成物から分離された目的物質であるエステルは必要ならば再結晶、蒸留等の方法でさらに精製される。

以下実施例を掲げて本発明方法を詳述する。

実施例A

銅ガス脱酸素器、攪拌機、ガス吹込口およびメタノール注入口を備えた容量500ccのチタン製オートクレープにパーキンソン（以下PXと記す）200P、パラトルイル酸（以下PTAと記す）5gおよび下記表-1に示す量のC₆およびM₆を含む酢酸コバルトおよび酢酸マンガンを含む。

-13-

-14-

メタノールを基準にした有効生成物収率 =

DMTおよび、さらに酸化、エステル化することによりDMTに変換し得る中間体に含まれているカルボトキシ基の数(相当量)

メタノール消費量(mmol)

×100(D)

また、生成物中の DMT 量 (mmol) を反応時間で割り DMT の生成速度を求めた。

結果を表 - 1 に示した。

表 - 1

実験番号	触媒添加量		PXを基準にした有効生成物収率(%)	メタノールを基準にした有効生成物収率(%)	DMT生成速度 (mmol/hr)
	Co(ppm)	Mn(ppm)			
1(比較例)	100	0	66.8	39.5	199
2(実施例)	95	5	82.8	62.3	239

温度 250℃ 圧力 3.0 kg/cm² で高速攪拌しながら出口の流量が 5500 cc/min となるように空気を吹込んだ。酸素吸収が始まった後にメタノールを 5 g/min の速度で注入した。反応期間中 (5 時間) これらの条件を維持した。この時の反応混合物におけるメタノール濃度は約 7.7 重量% に保持されていた。

反応終了後、冷却して生成物を取り出し、生成物および凝縮液の重量および組成を測定し下記式 (I) および (II) によりそれぞれ PX を基準にした有効生成物 (さらに酸化、エステル化することにより DMT に変換し得る中間体) 収率およびメタノールを基準にした有効生成物 (さらに酸化、エステル化することにより DMT に変換し得るエステル中間体) 収率を求めた。

PX を基準にした有効生成物収率 =

$$\frac{\text{DMTおよび、さらに酸化、エステル化することにより DMTに変換し得る中間体 (mmol)}}{\text{PX消費量 (mmol)}} \times 100 \dots\dots(I)$$

- 15 -

実施例 B

PX、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸マンガンを原料タンクに仕込み攪拌、混合して原料とした。

塔中段に原料フィード口、塔底に生成物出口、塔底近くにガス吹込口およびメタノール注入口、塔頂にガス出口を備えた気泡塔に原料 70 重量部を仕込み圧力 2.5 kg/cm²、温度 180℃ でガス吹込口から 550 mL/min の速度で空気を吹込み酸化反応を開始した。反応開始後、0.22 重量部/min の速度で PX の、0.25 重量部/min の速度でメタノールの供給をそれぞれ開始した。同時に気泡塔の液レベルが一定になるように塔底より生成物の取出しを開始した。排ガスはガス出口から凝縮器に導き、ここでメタノール、水、PX 等の凝縮性ガスを凝縮回収した後、大気中に排出した。

前記条件下での安定した連続運転を 24 時間続けた。この間反応混合物中のメタノール濃度は約 7.7 重量% に保持されていた。各成分の秤

量、各サンプルの分析等を行うことにより、DMT の生成速度および有効生成物収率を計算した。有効生成物収率の定義は実施例 A と同様である。結果を表 - 2 に示す。

表 - 2

実験番号	反応混合物中の触媒濃度		PXを基準にした有効生成物収率(%)	メタノールを基準にした有効生成物収率(%)	DMT生成速度 (重量部/hr)
	Co (ppm)	Mn (ppm)			
1 (比較例)	140	0	73.3	43.4	7.7
2 (実施例)	134	6	85.4	67.7	9.8
3 (比較例)	0	140	79.6	40.6	6.5

特許出願人 帝人ハルキユレス株式会社

代理人 弁理士 松 熊 弘

- 17 -

- 361 -

- 18 -

昭和49年8月/5日

マツヤマ シミナミヨシダチロウ フジ イ タカ オ
愛媛県松山市南吉田町2750の1 藤 井 隆 雄

特 許 庁 長 官 殿

1. 事件の表示

特 願 昭 48 - 59624 号

2. 発明の名称

芳香族カルボン酸アルキルエステルの製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

東京都千代田区内幸町2丁目1番1号
帝人ヘーキュレス株式会社

4. 代理人

東京都千代田区内幸町2丁目1番1号
(飯 野 ビ ル)
帝 人 株 式 会 社 内
(7726) 井野士 前田 純 博
連絡先(506)4481 高山 勇

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

- 2 -

- (1) 明細書第3頁第10行の「アルチル」を「アルキル」と訂正する。
- (2) 同第9頁第11行の「998」を「99A」と訂正する。
- (3) 同第9頁第12行の「995」を「995」と訂正する。
- (4) 同第9頁第16行の「995」を「995」と訂正する。
- (5) 同第9頁第16行の「99A」を「998」と訂正する。
- (6) 同第11頁第4行の「マンガン酢酸塩」を「マンガンの酢酸塩」と訂正する。
- (7) 同第12頁下から第3行の「1~200 kg/cm G」を「1~200 kg/cm G、特に2~60 kg/cm G」と訂正する。
- (8) 同第14頁第13行から第18頁表-2迄を削除し、代りに下記文章を挿入する。
「以下実施例を掲げて本発明方法を詳述する。但し、以下の実施例は決して本発明を制限するものではない。」

- 2 -

- 1 -

なお、以下に示す実施例中の「PXを基準にした有効生成物収率」及び「メタノールを基準にした有効生成物収率」は下記式に示した式〔I〕及び〔II〕に従って算出した値である。

PXを基準にした有効生成物収率=

$$= \frac{\text{DMTおよび、さらに酸化、エステル化することによりDMTに変換し得る中間体(mol)} \times 100}{\text{PX消費量(mol)}} \times 100 \quad \text{〔I〕}$$

メタノールを基準にした有効生成物収率=

$$= \frac{\text{DMTおよび、さらに酸化、エステル化することによりDMTに変換し得る中間体に含まれているカルボメトキシ基の数(当量)} \times 100}{\text{メタノール消費量(mol)}} \times 100 \quad \text{〔II〕}$$

実施例A

昇ガス凝縮器、攪拌機、ガス吹込口およびメタノール注入口を備えた容量500ccのチタン製オートクレーブにp-キシレン(以下PXと記す)200g、パラトルイール酸(以下PTIと記す)5gおよび下記表-1に示す酢のCoおよびMnを含む酢酸コバルトおよび酢酸マンガンを仕込み(触媒

- 3 -

の合計濃度は493 ppmとなる。)、温度230℃、圧力30 kg/cm²Gで高速攪拌しながら出口の流量が5.5 g/minとなるように空気を吹込んだ。酸素吸収が始まった後にメタノールを5 g/minの速度で注入した。反応期間中(4時間)これらの条件を維持した。排ガス吸着器で吸着しなかつた吸着性ガスは排ガス吸収液に通し、N,N-ジメチルホルムアミドに溶解させて捕集した。この時の反応混合物におけるメタノール濃度は約4.4重量%に保持されていた。

反応終了後、冷却して反応混合物を取出し、反応混合物および吸着液の重量および組成を測定し、また排ガス吸収液の組成も測定し簡記式〔I〕および〔II〕によりそれぞれPXを基準にした有効生成物(さらに酸化、エステル化することによりDMTに変換し得る中間体)収率およびメタノールを基準にした有効生成物(さらに酸化、エステル化することによりDMTに変換し得る

- 4 -

実施例B

PX、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸マンガンを原料タンクに仕込み攪拌、混合して原料とした。

塔中段に原料フィード口、塔底に生成物出口、塔底近くにガス吹込口およびメタノール注入口、塔頂にガス出口を備えた気泡塔に原料70重量部を仕込み圧力25 kg/cm²G、温度180℃でガス吹込口から550 g/minの速度で空気を吹込み酸化反応を開始した。反応開始後、0.22重量部/minの速度でPXの、0.23重量部/minの速度でメタノールの供給をそれぞれ開始した。同時に気泡塔の液レベルが一定になるように塔底より生成物の取出しを開始した。排ガスはガス出口から吸着器に導き、ここでメタノール、水、PX等の吸着性ガスを吸着回収した後、大気中に排出した。

前記条件下での安定した連続運転を24時間続けた。この間反応混合物中のメタノ

- 6 -

エステル中間体)収率を求めた。なお、PXを基準にした有効生成物としては、下記の化合物を測定し、収率の算出に用いた、
p-トルアルデヒド、p-トルイル酸およびそのメチルエステル、4-カルボキシベンツアルデヒドおよびそのメチルエステル、テレフタル酸およびそのモノおよびジメチルエステル、 $R-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-R'$ (但し、 $R, R': \text{CH}_3, \text{COOH}, \text{COOCH}_3$)

また、メタノールを基準にした有効生成物としては、上記の化合物のうちカルボキシル基を含むものとした。

また、反応混合物中のDMT量(mmol)を反応時間で割りDMTの生成速度を求めた。結果を表-1に示した。

表 - 1

実験番号	触媒添加量 Mo(mgr) Co(mgr)	PXを基準にした有効生成物 収率(%)	メタノールを基準にした有効生成物 収率(%)	DMT生成速度 (mmol/gr)
A-1(比較例)	0 100	66.8	39.5	44.4
A-2(実施例)	5 95	82.8	62.3	55.2

- 5 -

ール濃度は約7.7重量%に保持されていた。各成分の秤量、各サンプルの分析等を行うことにより、DMTの生成速度および各々の有効生成物収率を計算した。その結果を表-2に示す。

表 - 2

実験番号	反応混合物中の触媒濃度 Mo(ppm) Co(ppm)	PXを基準にした有効生成物 収率(%)	メタノールを基準にした有効生成物 収率(%)	DMT生成速度 (mmol/gr)
B-1(比較例)	0 140	73.3	43.4	7.7
B-2(実施例)	6 134	85.4	67.7	9.8
B-3(比較例)	140 0	79.6	40.6	6.5

実施例C

実施例Aの場合と同じオートクレープを用いて、同様な操作により実験を行なった。但し、仕込はPX200g、PTA15gとし、MoおよびCoの全量としての合計濃度が550 ppmとなるように、下記表-3に示す割合で酢酸マンガンおよび酢酸コバルトを仕込み、反応温度:200℃、圧力:15 kg/cm²G、空気出口流量:20 g/min、

- 7 -

メタノールおよびPXの混合液（容量比4対1）供給速度：100 ml/hr，反応時間：4 hrとした。その結果を表-3に示した。

表 - 3

実験番号	Mn:Co 重量比	PXを基準に した有効生成 物収率(%)	メタノールを基 準にした有効 生成物収率(%)	DMT生成速 度(mmole/hr)
C-1(比較例)	0:100	72.9	43.7	30.1
C-2(実施例)	0.2:99.8	75.2	48.6	35.3
C-3()	0.6:99.4	76.2	55.7	39.7
C-4()	5:95	85.0	64.4	45.5
C-5()	10:90	85.6	65.3	44.2
C-6()	25:75	84.7	64.3	43.0
C-7()	50:50	79.3	58.3	42.4
C-8()	75:25	77.6	51.2	42.0
C-9()	97:3	76.1	43.8	41.3
C-10()	98.5:1.5	75.4	40.5	40.9
C-11(比較例)	100:0	75.0	39.8	40.5

実施例 D

実施例 A の場合と同じオートクレーブを用いて、同様な操作により実験を行なった。但し、仕込はPX 200 g，PTA 5 gと

- 8 -

但し、仕込はPX 200 g，PTA 5 g，酢酸マンガン50 mg，酢酸コバルト447 mgとし触媒の合計濃度は金属として493 ppmになる。温度，圧力，メタノールPX混合液（容量比4対1）フィード，空気出口流量等については下記表-5に示した条件で反応を行なった。結果を表-5に示した。

表 - 5

実験番号	温度 (°C)	圧力 (kg/cm ²)	メタノール+PX供給 速度(ml/hr)	空気出口 流量(g/min)	PXを基準 にした有効 生成物収 率(%)	メタノール を基準に した有効 生成物収 率(%)	DMT生成 速度 (mmole/hr)
E-1(比較例)	120	3.0	50	15	反応が進行しなかった。		
E-2(実施例)	140	3.5	50	15	86.1	36.4	0.5
E-3()	160	6.0	50	15	85.9	46.2	5.2
E-4()	180	10	50	15	85.6	62.3	23.0
E-5()	200	15	100	2.0	85.4	65.1	45.1
E-6()	240	20	100	2.0	75.8	65.0	56.2
E-7()	285	35	100	2.0	52.3	62.1	59.5

- 10 -

し、MnとCoの重量比を各々金属に換算して5:95とし、MnおよびCoの合計濃度が下記表-4に示した濃度になるように酢酸マンガンおよび酢酸コバルトを仕込み、反応温度：200℃，圧力：1.5 kg/cm²G，空気出口流量：2.0 g/min，メタノールおよびPXの混合液（容量比4対1）供給速度：100 ml/hr，反応時間：4 hrとした。結果を表-4に示した。

表 - 4

実験番号	Mn+Co 触媒濃度 (ppm)	PXを基準に した有効生成 物収率(%)	メタノールを基 準にした有効 生成物収率(%)	DMT生成速 度(mmole/hr)
D-1(実施例)	100	76.2	46.3	28.4
D-2()	288	80.1	52.2	39.8
D-3()	550	84.8	64.3	44.7
D-4()	1000	85.1	64.4	47.2
D-5()	8000	80.0	52.2	30.6

実施例 E

実施例 A の場合と同じオートクレーブを用いて、同様な操作により実験を行なった。

- 9 -

実施例 F

実施例 A の場合と同じオートクレーブを用いて、同様な操作により実験を行なった。但し仕込はトルエン200 g，安息香酸5 gとし、酢酸マンガンおよび酢酸コバルトを各々下記表-5に示す量仕込み、反応温度：200℃，圧力：1.5 kg/cm²G，空気出口流量：2.0 g/min，メタノールおよびトルエン（容量比4対1）供給速度：100 ml/hr，反応時間：4 hrとした。

なお、表-5に示したトルエンを基準にした有効生成物収率・及びメタノールを基準にした有効生成物収率は下記式に従って算出した値である。

トルエンを基準にした有効生成物収率

$$= \frac{\text{ベンジルアルコール(mmole)} + \text{ベンズアルデヒド(mmole)} + \text{安息香酸(mmole)} + \text{安息香酸メチル(mmole)} + \text{ベンジルベンゾエート} \times 2 \text{ (mmole)}}{\text{トルエン消費量(mmole)}} \times 100$$

メタノールを基準にした安息香酸メチル収率

- 11 -

$$= \frac{\text{安息香酸メチル生成量 (mmole)}}{\text{メタノール消費量 (mmole)}} \times 100$$

また、反応混合物中の安息香酸メチル量 (mmole) を反応時間で割り安息香酸メチルの生成速度を求めた。結果を表-5に示した。

表 - 5

実験 番号	触媒の種類	金属重量比	金属合計 濃度 (ppm)	トルエンを 基準にした有効生 成物収率 (%)	メタノールを 基準にした安息香 酸メチル収率 (%)	安息香酸 メチル生 成速度 (mmole/hr)
F-1	酢酸マンガン (酢酸コバルト)	Mn:Co=90:10	550	854	602	1518

以 上

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.